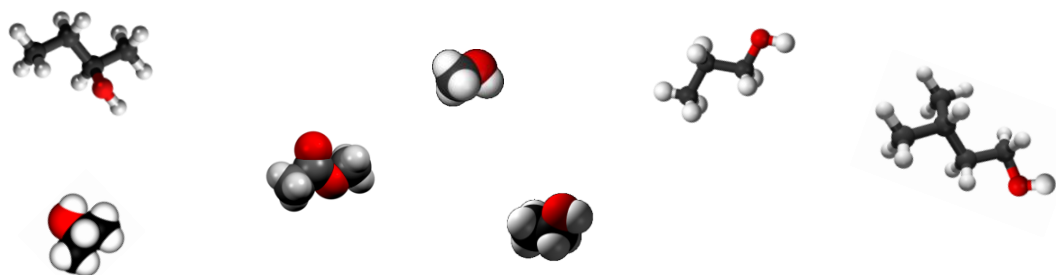


Последовательность анализа архивных данных
«Определение летучих микропримесей (метанола)
в образцах алкогольной продукции»
с применением программы Excel и файла-шаблона
«ШАБЛОН 3 (5, 6)_уровня_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол.xlsx»



Оглавление

Аннотация	2
Этапы работы в Шаблоне Excel.....	3
Внесение исходных данных.....	3
Просмотр результатов для градуировочных растворов	7
Просмотр результатов для образцов алкогольной продукции	12
Формулы, использованные в шаблоне для расчетов	13
Расчет значений фактора отклика, R^2 , ОСКО, LOQ и δ при абсолютной градуировке	13
Расчет значений относительного фактора отклика, R^2 , ОСКО, LOQ и δ при использовании внутреннего стандарта этанола	14
Расчет значений концентрации летучих компонентов и ОСКО для образцов алкогольной продукции при абсолютной градуировке и при использовании внутреннего стандарта этанола.....	16

Аннотация

Градуировочные растворы (ГР) – смеси летучих соединений ($i = 1, \dots, 11$) в водно-этанольных растворах (ВСР – водно-спиртовой раствор). В лабораториях по контролю безопасности и качества алкогольной продукции испытания выполняются с использованием 3-6 уровневой абсолютной градуировки:

- с применением градуировочных стандартных образцов (СО) РВ-1, РВ-2, РВ-3 из набора ГСО 8405 для анализа водок или градуировочных СО РС-1, РС-2, РС-3 из набора ГСО 8404 для анализа спирта этилового и дистиллятов из пищевого сырья по СТБ ГОСТ Р 51698-2001/ ГОСТ 30536-13;
- с применением самостоятельно изготовленных градуировочных растворов 3 уровней на основе ВСР с крепостью 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% для анализа ликероводочных изделий, джина, виски, рома, текилы, саке, спиртных напитков из зернового сырья и т.д. с крепостью от 7% до 60% по ГОСТ 33833-2016;
- с применением самостоятельно изготовленных градуировочных растворов 5 уровней на основе ВСР с крепостью 40% для анализа винодельческой продукции (бренди, виноградной водки (граппы), фруктовой водки, коньяков, дистиллятов коньячных) по ГОСТ 33408-2012;
- с применением самостоятельно изготовленных 6 градуировочных растворов (3+3) уровней на основе ВСР с крепостью 40% для анализа зерновых и ромовых дистиллятов, дистиллятов виски, крепких спиртных напитков на их основе по ГОСТ 34675-2020.

В новой методике – модифицированном методе внутреннего стандарта (ММВС) с применением этанола как референсного вещества, используется 1 градуировочный раствор для калибровки прибора и 6 градуировочных растворов для тестирования линейности отклика детектора, изготавливаемые на основе ВСР с крепостью 40% для анализа любой спиртосодержащей продукции.

Факторы отклика при абсолютной и относительной градуировках. При абсолютной градуировке установление градуировочной (калибровочной) характеристики прибора заключается в определении коэффициентов отклика детектора RF_i (Response Factor – RF) на каждый исследуемый i -й летучий компонент в зависимости от известной величины его концентрации в градуировочном растворе («аттестованное» значение концентрации) путем построения линейной зависимости по методу наименьших квадратов. При этом, именно для данной линейной зависимости для всех использованных ГР проводится оценка качества линейной интерполяции – вычисляются значения коэффициента линейной корреляции.

В ММВС для установления градуировочной (калибровочной) характеристики прибора, заключающейся в расчете относительных коэффициентов отклика детектора $RRF_i^{\text{этанол}}$ (Relative Response Factor – RRF) на i -й летучий компонент относительно отклика на внутренний стандарт (этанол) в зависимости от отношения концентраций компонента и этанола, предполагается использование только одного ГР, а остальные ГР применяются для тестирования линейности отклика детектора. При анализе архивных данных, полученных при работе по СТБ ГОСТ Р 51698-2001/ ГОСТ 30536-13, для установления $RRF_i^{\text{этанол}}$ может быть использован РВ-1 из набора ГСО-8405 или РС-1 из набора ГСО-8404, а остальные растворы – для проверки линейности отклика детектора и оценки метрологических параметров. При анализе архивных данных, полученных при

работе по ГОСТ 33833-2016, ГОСТ 33408-2012, ГОСТ 34675-2020 для установления $RRF_i^{\text{этанол}}$ может быть использован один самостоятельно приготовленный ГР не минимального концентрационного уровня, а остальные ГР – для проверки линейности оклика детектора.

Этапы работы для получения исходных данных. Определение количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции при испытаниях по СТБ ГОСТ Р 51698-2001/ ГОСТ 30536-13, ГОСТ 33833-2016, ГОСТ 33408-2012, ГОСТ 34675-2020 и/или ММВС включает следующие этапы.

1. Регистрация хроматограмм набора градуировочных растворов по 2-3 повторных измерения. Разметка и интегрирование пиков. Получение значений площадей пиков из измеренных хроматограмм ГР по 3 повторных измерения для каждого концентрационного уровня j .

2. Регистрация хроматограмм образцов алкогольной продукции, по 2-3 повторных измерения. Получение значений площадей пиков из измеренных хроматограмм образцов продукции.

3. Для работы по СТБ ГОСТ Р 51698-2001/ ГОСТ 30536-13, ГОСТ 33833-2016, ГОСТ 33408-2012, ГОСТ 34675-2020 необходимо измерение крепости образца алкогольной продукции.

Этапы работы в Шаблоне Excel

Загрузите файл Excel соответственно использованному количеству уровней градуировочных растворов:

- «ШАБЛОН 3_уровня_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол» - для 3-х уровней;
- «ШАБЛОН 5_уровней_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол» - для 5-ти уровней;
- «ШАБЛОН 6_уровней_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол» - для 1+6 уровней при работе по новому методу.

Внесение исходных данных

В выбранном файле откройте лист «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ». Данный лист предназначен для внесения исходных данных (Рис.1). В ячейки с заливкой необходимо внести следующие данные.

- Названия анализируемых компонентов – ячейки столбца А.
- Известные («аттестованные», паспортные) значения концентрации компонентов в градуировочных растворах $C^{\text{аттест}}$, в мг/л (мг/дм^3) – столбец В.

*Обратите внимание: важно, что минимальным значениям (самому низкому уровню концентрации) соответствуют строки 3-16.

**Градуировочному уровню при расчете по новому методу соответствует самый нижний блок с примечанием «градуировочный».

- Значения площади пиков – ячейки столбцов С, D, Е.
- Значение крепости (объемного содержания этанола в смеси), % необходимо внести в ячейку В18.

	A	B	C	D	E	F
1	ГРАДУИРОВОЧНЫЕ РАСТВОРЫ - ГР					
2	(СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ - СО, РВ, РС; АТТЕСТОВАННЫЕ СМЕСИ)					
3	↓ введите значения в закрашенные ячейки ↓					
4	Уровень 3 (минимальный)					
5	Компонент	С ^{аттест} , мг/л	(А) – площадь	(А) – площадь	(А) – площадь	
6						
7						
8						
9						
10	этанол*					
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17	ρ _{вср} , кг/м ³					
18	Крепость, %					
19	Уровень 2					
20	Компонент	С ^{аттест} , мг/л	(А) – площадь	(А) – площадь	(А) – площадь	
21	0					
22	0					
23	0					
24	0					
25	0					
26	этанол*					
27	0					
28	0					
29	0					
30	0					
31						
32						
33	Уровень 1 (градуировочный)					
34	Компонент	С ^{аттест} , мг/л	(А) – площадь	(А) – площадь	(А) – площадь	
35	0					
36	0					
37	0					
38	0					
39	0					
40	этанол*					
41	0					
42	0					
43	0					
44	0					
45						

Град.Раств.+Алкого.Прод. ДАННЫЕ
Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТ

Рис. 1. Лист для внесения исходных данных. Область параметров градуировочных растворов

На рис. 2 показана заполненная область данных для градуировочных растворов, в качестве которых использован набор ГСО 8405: уровень 3 (минимальный) – раствор РВ-3, уровень 2 – раствор РВ-2, уровень 1 (градуировочный) – раствор РВ-1.

	A	B	C	D	E	F
1	ГРАДУИРОВОЧНЫЕ РАСТВОРЫ - ГР					
2	(СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ - СО, РВ, РС; АТТЕСТОВАННЫЕ СМЕСИ)					
3	↓ введите значения в закрашенные ячейки ↓					
4	Уровень 3 (минимальный)					
5	Компонент	$C_{\text{аттвот}}, \text{мг/л}$	(A) – площадь	(A) – площадь	(A) – площадь	
6	ацетальдегид	1.02	0.027393832	0.029047893	0.027263223	
7	метилацетат	0.92	0.018025923	0.018648049	0.020269393	
8	этилацетат	0.90	0.028415558	0.030803672	0.030679389	
9	метанол	11.09	0.355534013	0.355578581	0.35885729	
10	2-пропанол	1.36	0.050872734	0.050082928	0.050448738	
11	этанол*		12568.42248	12777.23933	12761.92651	
12	1-пропанол	0.80	0.033171322	0.036042294	0.037512183	
13	изобутанол	0.80	0.04407279	0.047118016	0.047476264	
14	1-бутанол	0.81	0.038254109	0.040889593	0.040549459	
15	изоамилол	0.81	0.045302129	0.047741996	0.04545386	
16						
17	$\rho_{\text{вср}}, \text{кг/м}^3$					
18	Крепость, %	40.0				
19	Уровень 2					
20	Компонент	$C_{\text{аттвот}}, \text{мг/л}$	(A) – площадь	(A) – площадь	(A) – площадь	
21	ацетальдегид	4.4	0.098334422	0.110295784	0.098111141	
22	метилацетат	4.6	0.096724494	0.103710446	0.093748867	
23	этилацетат	4.5	0.163197374	0.16144226	0.145951745	
24	метанол	43.6	1.368210713	1.461714528	1.31813541	
25	2-пропанол	4.5	0.172190128	0.185867938	0.167505743	
26	этанол*		13015.17574	13954.8549	12695.37822	
27	1-пропанол	4.0	0.185335299	0.20026456	0.179047826	
28	изобутанол	4.0	0.217558599	0.232481723	0.214467921	
29	1-бутанол	4.0	0.20487813	0.219255529	0.199927586	
30	изоамилол	4.0	0.209649092	0.227068906	0.206233996	
31						
32						
33	Уровень 1 (градуировочный)					
34	Компонент	$C_{\text{аттвот}}, \text{мг/л}$	(A) – площадь	(A) – площадь	(A) – площадь	
35	ацетальдегид	8.7	0.191550978	0.185320773	0.197453689	
36	метилацетат	9.2	0.203484818	0.198787542	0.209314844	
37	этилацетат	9.0	0.320037324	0.306485086	0.322258997	
38	метанол	83.1	2.812438993	2.674763162	2.92000096	
39	2-пропанол	8.5	0.347857375	0.331244431	0.38088583	
40	этанол*		13928.56908	13285.3158	14421.37902	
41	1-пропанол	8.0	0.397489988	0.379845437	0.417726704	
42	изобутанол	8.0	0.46552704	0.447275827	0.483231585	
43	1-бутанол	8.1	0.451958419	0.422877866	0.465195587	
44	изоамилол	8.1	0.449769405	0.428533627	0.467018136	
45						
	Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ			Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТ		

Рис. 2. Пример заполненной области данных параметров градуировочных растворов на листе «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ» при 3-х уровневой градуировке:

для набора ГСО 8405 уровень 3 (минимальный) – раствор РВ-3,
уровень 2 – раствор РВ-2, уровень 1 (градуировочный) – раствор РВ-1.

Параметры градуировочных растворов будут обработаны в шаблоне автоматически, и результаты расчетов будут представлены на листе «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ».

Далее, на листе «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ» в столбцах H-Z вводятся данные, полученные для образцов алкогольной продукции. Необходимо ввести следующие данные.

- Название образца (ячейки столбцов H, M, R, W).
- Значения площади пиков (ячейки столбцов I, J, K и т.д.).
- Значение крепости (объемного содержания этанола), % образца алкогольной продукции.

G	H	I	J	K	L
ОБРАЗЦЫ АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ (1 лист результатов)					
↓ вводите значения в закрашенные ячейки ↓					
← название образца					
Компонент	(A) – площадь	(A) – площадь	(A) – площадь		
0					
0					
0					
0					
0					
этанол*					
0					
0					
0					
0					
ρ _{всп} , кг/м ³					
Крепость образца, %					
← название образца					
Компонент	(A) – площадь	(A) – площадь	(A) – площадь		
0					
0					
0					
0					
0					
этанол*					
0					
0					
0					
0					
ρ _{всп} , кг/м ³					
Крепость образца, %					

Рис. 3. Лист для внесения исходных данных. Часть области для внесения параметров образцов алкогольной продукции

Н	И	Ж	К
ОБРАЗЦЫ АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ (1 лист результатов)			
↓ введите значения в закрашенные ячейки ↓			
Бренди	название образца		
Компонент	(А) – площадь	(А) – площадь	(А) – площадь
ацетальдегид	3.324342653	2.891593856	3.083797851
метилацетат	0.674025773	0.591534554	0.591154614
этилацетат	8.262547516	7.438409263	7.363063558
метанол	5.988745289	5.052681945	5.459413159
2-пропанол	0.125924928	0.124023531	0.125090115
этанол*	12761.26133	11007.05072	11809.94601
1-пропанол	8.507662637	7.479238072	7.932813439
изобутанол	38.46380838	34.55935583	36.16084211
1-бутанол	0.125293101	0.111705512	0.109718223
изоамилол	95.6544084	85.53637964	90.37218928
$\rho_{вср}, \text{кг/м}^3$			
Крепость образца, %	34.0		

Рис. 4. Пример заполненной области данных параметров образца алкогольной продукции на листе «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ»

Параметры образцов алкогольной продукции будут обработаны в шаблоне автоматически, и результаты расчетов будут представлены на листах:

- «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (1)» – для исходных данных, приведенных в столбцах Н-К на листе «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ»;
- «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (2)» – для исходных данных, приведенных в столбцах М-Р на листе «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ»;
- «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (3)» – для исходных данных, приведенных в столбцах R-U на листе «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ»;
- «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (4)» – для исходных данных, приведенных в столбцах W-Z на листе «Град.Раств.+Алког.Прод. ДАННЫЕ».

Просмотр результатов для градуировочных растворов

Для просмотра результатов, полученных для градуировочных растворов, откройте лист «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ». На данном листе представлены следующие данные (Рис. 5).

- Известные («аттестованные», паспортные) значения концентрации компонентов в ГР $C^{\text{аттест}}$: в мг/л (мг/дм³) – столбец В, в мг/л безводного этанола (мг/л АА) – столбец С.
- Рассчитанные по результатам измерений усредненные значения концентрации компонентов в ГР $C^{\text{изм}}$: в мг/л (мг/дм³) – столбец D и в мг/л АА – столбец Е по методу абсолютной градуировки.
- Относительное среднеквадратичное отклонение, в % (ОСКО, %) столбец Е при расчетах по методу абсолютной градуировки.

- Смещение (точность), в % (δ , %) столбце G при расчетах по методу абсолютной градуировки.
- Рассчитанные по результатам измерений усредненные значения концентрации компонентов в ГР $\langle C^{изм} \rangle$: в мг/л АА – столбец H по методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.
- Относительное среднеквадратичное отклонение, в % (ОСКО, %) столбце I при расчетах по методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.
- Смещение (точность), в % (δ , %) столбце J при расчетах по методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Компонент - Уровень	Концентр. в паспорте (аттест.)		Абсолютная градуировка				Этанол внутренний стандарт		
2	Уровень 3 (минимальный)									
3	Компонент	$C^{аттест.}$, мг/л	$C^{аттест.}$, мг/л АА	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %
4	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
5	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
6	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
7	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
8	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
9	этанол*		789270	этанол	этанол	#DIV/0!	этанол	этанол	этанол	этанол
10	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
11	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
12	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
13	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
14										
15										
16	Уровень 2									
17	Компонент	$C^{аттест.}$, мг/л	$C^{аттест.}$, мг/л АА	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %
18	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
19	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
20	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
21	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
22	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
23	этанол*		789270	этанол	этанол	#DIV/0!	этанол	этанол	этанол	этанол
24	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
25	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
26	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
27	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
28										
29										
30	Уровень 1 (градуир.)									
31	Компонент	$C^{аттест.}$, мг/л	$C^{аттест.}$, мг/л АА	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %
32	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
33	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
34	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
35	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
36	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
37	этанол*		789270	этанол	этанол	#DIV/0!	этанол	этанол	этанол	этанол
38	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
39	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
40	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
41	0	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
42										
43										
44										
45										
46										
47										

Рис. 5. Область листа «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ», столбцы A-J, до внесения данных

На данном листе также приводятся значения разности величин, полученных по двум методам: по внешнему стандарту, то есть абсолютной градуировке, и по новому методу внутреннего стандарта с применением этанола (Рис. 6 и 7).

- Разности рассчитанных усредненных значений концентраций компонентов в ГР $\langle C^{ISM} \rangle$ в столбце К.
- Разности значений **ОСКО** в столбце L.
- Разности абсолютных значений смещения δ в столбце М.

	А	К	L	М
1	Компонент - Уровень	Δ (внешн.ст. - этанол)		
2	Уровень 3 (минимальный)			
3	Компонент	$\langle C^{ISM} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %
4	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
5	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
6	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
7	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
8	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
9	этанол*	этанол	этанол	этанол
10	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
11	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
12	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
13	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
14				
15				
16	Уровень 2			
17	Компонент	$\langle C^{ISM} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %
18	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
19	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
20	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
21	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
22	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
23	этанол*	этанол	этанол	этанол
24	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
25	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
26	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
27	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
28				
29				
30	Уровень 1 (градуир.)			
31	Компонент	$\langle C^{ISM} \rangle$, мг/л АА	ОСКО, %	δ , %
32	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
33	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
34	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
35	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
36	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
37	этанол*	этанол	этанол	этанол
38	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
39	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
40	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
41	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

Рис. 6. Область листа «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ», столбцы К-М, до внесения данных

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Компонент - Уровень	Концентр. в паспорте (аттест.)	Абсолютная градуировка				Этанол внутренний стандарт			
29										
30	Уровень 1 (градуир.)									
31	Компонент	$C_{\text{аттест.}}, \text{мг/л}$	$C_{\text{аттест.}}, \text{мг/л AA}$	$<C^{\text{ISM}}>, \text{мг/л}$	$<C^{\text{ISM}}>, \text{мг/л AA}$	ОСКО, %	$\delta, \%$	$<C^{\text{ISM}}>, \text{мг/л AA}$	ОСКО, %	$\delta, \%$
32	ацетальдегид	8.700	21.750	8.592	21.481	3.17	-1.24	21.749	0.98	-0.01
33	метилацетат	9.200	23.000	9.275	23.187	2.59	0.81	22.998	1.61	-0.02
34	этилацетат	9.000	22.500	9.018	22.548	2.70	0.20	22.498	1.73	-0.02
35	метанол	83.140	207.850	84.234	210.588	4.39	1.32	207.849	0.28	0.00
36	2-пропанол	8.500	21.250	8.599	21.497	4.26	1.16	21.250	0.15	0.00
37	этанол*		789270	этанол	этанол	4.10	этанол	этанол	этанол	этанол
38	1-пропанол	8.000	20.000	8.095	20.237	4.78	1.19	19.999	0.83	0.00
39	изобутанол	8.000	20.000	8.077	20.193	3.86	0.97	20.000	0.37	0.00
40	1-бутанол	8.100	20.250	8.199	20.497	4.85	1.22	20.249	0.98	-0.01
41	изоамилол	8.100	20.250	8.149	20.373	4.30	0.61	20.250	0.20	0.00

	A	K	L	M
1	Компонент - Уровень	Δ (внешн.ст. - этанол)		
30	Уровень 1 (градуир.)			
31	Компонент	$<C^{\text{ISM}}>, \text{мг/л AA}$	ОСКО, %	$\delta, \%$
32	ацетальдегид	-0.27	2.19	1.23
33	метилацетат	0.19	0.98	0.80
34	этилацетат	0.05	0.97	0.18
35	метанол	2.74	4.10	1.32
36	2-пропанол	0.25	4.10	1.16
37	этанол*	этанол	этанол	этанол
38	1-пропанол	0.24	3.98	1.18
39	изобутанол	0.19	3.49	0.97
40	1-бутанол	0.25	3.86	1.21
41	изоамилол	0.12	4.09	0.61

Рис. 7. Пример заполненной области листа «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ», столбцы А-J и К-М для одного из градуировочных растворов

В столбцах О-Z на листе «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ» приводятся результирующие значения для ГР, полученные по методу абсолютной градуировки и по новому методу внутреннего стандарта с применением этанола, для следующих параметров.

- Градуировочные факторы $1/\text{RF}$ и $\text{RRF}^{\text{этанол}}$ в столбцах О и U.
- Значения коэффициентов детерминации R^2 , полученные при анализе линейности отклика детектора, в столбцах Р и V.
- Значения предела обнаружения **LOD** в столбцах Q и W.
- Значения предела количественного обнаружения **LOQ** в столбцах R и X.
- Максимальные значения **ОСКО^{max}** для всех ГР в столбцах S и Y.
- Максимальные абсолютные значения смещения δ^{max} для всех ГР в столбцах T и Z.

При этом отображается два варианта таблиц – с большим числом знаков после запятой и округленно (Рис. 8 и 9).

O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
Внешний стандарт (3-уровневая абсолютная градуировка)						Этанол - внутренний стандарт (1-уровневая градуировка)					
1/RF**	R ²	LOD, мг/л AA	LOQ, мг/л AA	ОСКО ^{max} , %	δ ^{max} , %	RRF ^{этанол}	R ²	LOD, мг/л AA	LOQ, мг/л AA	ОСКО ^{max} , %	δ ^{max} , %
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
**Ед. изм. RF: (ед. площади пика)/(мг/л)											
Округлённо											
Абсолютная градуировка (3 уровня)						Этанол - внутренний стандарт (1 уровень - градуировка, 2 уровня - линейность)					
1/RF*	R ²	LOD, мг/л AA	LOQ, мг/л AA	ОСКО ^{max} , %	δ ^{max} , %	RRF ^{этанол}	R ²	LOD, мг/л AA	LOQ, мг/л AA	ОСКО ^{max} , %	δ ^{max} , %
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол	этанол
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
**Ед. изм. RF: (ед. площади пика)/(мг/л)											

Рис. 8. Область листа «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ», столбцы О-Z, до внесения данных

[illegible]

Рис. 9. Пример результатов в области листа «Градуир. Раств. РЕЗУЛЬТАТЫ», столбцы O-Z

Просмотр результатов для образцов алкогольной продукции

Для просмотра результатов, полученных для образцов алкогольной продукции, откройте лист «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (1)» (или листы «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (2), (3), (4)»). На данном листе представлены следующие данные (Рис. 10, 11).

- Рассчитанные по результатам измерений усредненные значения концентрации компонентов в образце $\langle C^{изм} \rangle$ в мг/л АА: в столбце В – по методу абсолютной градуировки, в столбце G – по методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта и в столбце L – относительное значение разности между ними, в %.
- Среднеквадратичное отклонение СКО, в мг/л АА: в столбце С – по методу абсолютной градуировки, в столбце Н – по методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.
- Относительное среднеквадратичное отклонение, в % (ОСКО, %): в столбце D – по методу абсолютной градуировки, в столбце I – по методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта и в столбце M – разности между ними, в %.

В столбцах E и J приведены рассчитанные по данным ГР значения LOQ и в случае получения в образце значения ниже, чем LOQ, появляется ярко-жёлтая метка.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
0	Внешний стандарт (3-уровневая абсолютная градуировка)					Этанол внутренний стандарт (1-уровневая калибровка)					Δ (внешн.ст. - этанол)	
Компонент	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	СКО, мг/л АА	ОСКО, %	LOQ, мг/л АА		$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	СКО, мг/л АА	ОСКО, %	LOQ, мг/л АА		$\Delta C^{изм}/C^{внутр.ст.}$, %	$\Delta ОСКО$, %
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
этанол*	этанол	этанол	этанол	этанол	#	этанол	этанол	этанол	этанол	#	этанол	этанол
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#	#DIV/0!	#DIV/0!
$P_{всп}$, кг/м ³	0.00			значение ниже LOQ *						значение ниже LOQ *		
Крепость образца, %	0											

Рис. 10. Область листа «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (1)» до внесения данных

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Бренди	Внешний стандарт (3-уровневая абсолютная градуировка)					Этанол внутренний стандарт (1-уровневая калибровка)					Δ (внешн.ст. - этанол)	
Компонент	$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	СКО, мг/л АА	ОСКО, %	LOQ, мг/л АА		$\langle C^{изм} \rangle$, мг/л АА	СКО, мг/л АА	ОСКО, %	LOQ, мг/л АА		$\Delta C^{изм}/C^{внутр.ст.}$, %	$\Delta ОСКО$, %
ацетальдегид	409.206	28.822	6.99	0.64		412.094	1.790	0.43	0.64		-0.70	6.6
метилацетат	82.817	6.388	7.71	0.76		81.693	3.001	3.67	0.75		1.37	4.0
этилацетат	644.780	41.850	6.49	0.53		640.312	25.844	4.04	0.46		0.70	2.5
метанол	485.666	40.577	8.35	0.28		476.632	4.518	0.95	1.42		1.88	7.4
2-пропанол	9.122	0.070	0.76	0.11		8.999	0.596	6.62	0.28		1.36	-5.9
этанол*	этанол	этанол	этанол	этанол	#	этанол	этанол	этанол	этанол	#	этанол	этанол
1-пропанол	476.624	30.810	6.46	0.65		468.818	4.501	0.96	0.61		1.65	5.5
изобутанол	1858.035	100.201	5.39	0.47		1832.188	37.824	2.06	0.40		1.40	3.3
1-бутанол	6.239	0.458	7.33	0.68		6.137	0.272	4.44	0.64		1.66	2.9
изомипил	4838.134	270.480	5.59	0.36		4788.016	86.560	1.81	0.33		1.04	3.8
$P_{всп}$, кг/м ³	0.00			значение ниже LOQ *						значение ниже LOQ *		
Крепость образца, %	34											

Рис. 11. Пример заполненной области листа «Алког.Прод.РЕЗУЛЬТАТЫ (1)»

Формулы, использованные в шаблоне для расчетов

Расчет значений фактора отклика, R^2 , ОСКО, LOQ и δ при абсолютной градуировке

При абсолютной градуировке для каждого компонента i анализируется линейная зависимость $Y = R\tilde{F}_i \cdot X$, получаемая с применением метода наименьших квадратов с учетом всех градуировочных растворов (ГР), и рассчитываются значения коэффициентов отклика детектора (Response Factor – RF) на i -й летучий компонент по формуле (1):

$$R\tilde{F}_i = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M (\tilde{C}_{i,j}^{аммесч} \cdot A_{i,j,k})}{M \cdot \sum_{j=1}^N (\tilde{C}_{i,j}^{аммесч})^2}, \quad (1)$$

где Y – отклик ПИД (площадь пика на хроматограмме $A_{i,j,k}$, в ед.площади);

X – аттестованные значения концентрации $\tilde{C}_{i,j}^{аммесч}$, в мг/л;

$R\tilde{F}_i$ – градуировочный коэффициент для компонента i , в размерности ед.площади пика/(мг/л);

$A_{i,j,k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент в j -м растворе, полученная при k -ом измерении;

$\tilde{C}_{i,j}^{аммесч}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, в мг/л (мг/дм³);

i – индекс, показывающий номер летучего компонента ($i = 1, 2, \dots$);

j – индекс, показывающий номер концентрационного уровня ($j = 1, 2, \dots$);

k – индекс, показывающий номер повторного измерения ГР ($k = 1, 2, 3$);

M – число измерений ГР с определенным уровнем концентрации ($M = 3$);

N – количество разных уровней концентрации (от 3 до 6);

$N = 3$ в файле «ШАБЛОН 3_уровня_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол.xlsx»;

$N = 5$ в файле «ШАБЛОН 5_уровней_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол.xlsx»;

$N = 6$ в файле в файле «ШАБЛОН 1_6_уровней_НовМетодика_ВнешСт_Этанол.xlsx».

Далее, для указанной выше зависимости проводится оценка качества линейной интерполяции – вычисляются значения коэффициента детерминации R^2 по формуле (2):

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M (A_{i,j,k} - R\tilde{F}_i \cdot \tilde{C}_{i,j}^{аммесч})^2}{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M \left(A_{i,j,k} - \frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M A_{i,j,k} \right)^2}, \quad (2)$$

К метрологическим параметрам, в частности, относятся значения среднеквадратичного отклонения (СКО), относительного среднеквадратичного отклонения (ОСКО), смещения (δ), которые рассчитываются в шаблонах с использованием следующих формул:

$$\tilde{C}_{i,j,k}^{u3M} = (1/R\tilde{F})_i \cdot A_{i,j,k}, \quad (3); \quad \langle \tilde{C} \rangle_{i,j}^{u3M} = \left(\sum_{k=1}^M \tilde{C}_{i,j,k}^{u3M} \right) / M, \quad (4)$$

$$CKO_{i,j} = \sqrt{\sum_{k=1}^M \frac{(\tilde{C}_{i,j,k}^{u3M} - \langle \tilde{C} \rangle_{i,j}^{u3M})^2}{M-1}}, \quad (5); \quad OCKO_{i,j}, \% = \frac{CKO_{i,j}}{\langle \tilde{C} \rangle_{i,j}^{u3M}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

$$\delta_{i,j}, \% = \frac{(\langle \tilde{C} \rangle_{i,j}^{u3M} - \tilde{C}_{i,j}^{аттест})}{\tilde{C}_{i,j}^{аттест}} \cdot 100\%, \quad (7); \quad C [\text{мг/л AA}] = \tilde{C} [\text{мг/л}] \times 100\% / \text{Крепость}, \quad (8)$$

$$LOD [\text{мг/л AA}] = \frac{3 \cdot CKO_{i,j_{\min}} \cdot 100\%}{\sqrt{M} \cdot \text{Крепость}} \quad (9); \quad LOQ = k_Q \cdot \frac{LOD}{3}, \quad (10)$$

где $\tilde{C}_{i,j,k}^{u3M}$ – рассчитанное значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, полученное в результате k -ого хроматографического измерения, в мг/л;

$\langle \tilde{C} \rangle_{i,j}^{u3M}$ – среднее значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, полученное в результате 3-х хроматографических измерений в условиях повторяемости, в мг/л;

$CKO_{i,j}$ – среднеквадратичное отклонение для i -го компонента в j -м растворе, в мг/л;

$OCKO_{i,j}$ – относительное среднеквадратичное отклонение для i -го компонента в j -м растворе, в %;

$CKO_{i,j_{\min}}$ – среднеквадратичное отклонение для i -го компонента в градуировочном растворе при минимальном уровне концентрации;

LOD – предел детектирования;

LOQ – предел количественного обнаружения, $k_Q = 10$.

В таблицах шаблона также приведены значения $OCKO^{max}$ и δ^{max} – максимальное значение $OCKO$ и наибольшее абсолютное значение δ среди всех j -х градуировочных растворов.

Расчет значений относительного фактора отклика, R^2 , $OCKO$, LOQ и δ при использовании внутреннего стандарта этанола

В ММВС для каждого i -го летучего компонента рассчитываются значения калибровочных коэффициентов $RRF_i^{\text{этанол}}$ (Relative Response Factor – RRF) на основе анализа линейной зависимости $Y = RRF_i^{\text{этанол}} \cdot X$, получаемой с применением метода наименьших квадратов с учетом только одного градуировочного (калибровочного) раствора по формуле (11):

$$RRF_i^{\text{этанол}} = \frac{C_{i, \text{калибр}}^{\text{аттест}} \cdot \sum_{k=1}^M (A_{i, \text{калибр}, k} / A_{\text{этанол}, \text{калибр}, k})}{\rho_{\text{этанол}} \cdot \sum_{k=1}^M (A_{i, \text{калибр}, k} / A_{\text{этанол}, \text{калибр}, k})^2}, \quad (11)$$

где X – ось значений отношения откликов ПИД (площадей пиков $A_{i, \text{калибр}, k} / A_{\text{этанол}, \text{калибр}, k}$);

Y – ось значений отношения концентраций ($C_{i, \text{калибр}}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}}$);

$RRF_i^{\text{этанол}}$ – RRF для компонента i относительно этанола, безразмерная величина;

$C_{i, \text{калибр}}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в калибровочном растворе, в мг/л АА;

$\rho_{\text{этанол}}$ – значение концентрации этанола в ГР, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °С);

$A_{i, \text{калибр}, k}$ – отклик детектора на i -й компонент в калибровочном ГР при k -ом измерении;

$A_{\text{этанол}, \text{калибр}, k}$ – отклик детектора на этанол в калибровочном ГР при k -ом измерении;

M – число измерений ГР с уровнем концентрации j ($M = 3$).

Далее, с использованием всех градуировочных растворов кроме того, который был использован для расчета калибровочных коэффициентов, анализируются линейные зависимости $Y = RRF_i^{\text{этанол-обр}} \cdot X$, которые получаются для каждого компонента i с применением метода наименьших квадратов. Для этих функциональных зависимостей выполняется оценка качества линейной интерполяции – рассчитываются значения коэффициентов детерминации R^2 с применением следующих формул:

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M \left(\frac{A_{i,j,k}}{A_{\text{этанол},j,k}} - RRF_i^{\text{этанол-обр}} \cdot \frac{C_{i,j}^{\text{аттест}}}{\rho_{\text{этанол}}} \right)^2}{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M \left(\frac{A_{i,j,k}}{A_{\text{этанол},j,k}} - \frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{A_{i,j,k}}{A_{\text{этанол},j,k}} \right)^2}, \quad (12)$$

$$RRF_i^{\text{этанол-обр}} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M \left(\left(C_{i,j}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}} \right) \cdot \left(A_{i,j,k} / A_{\text{этанол},j,k} \right) \right)}{M \cdot \sum_{j=1}^N \left(C_{i,j}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}} \right)^2} \quad (13)$$

где X – ось отношения концентраций ($C_{i,j}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}}$);

Y – ось отношения площадей пиков ($A_{i,j,k} / A_{\text{этанол},j,k}$);

$C_{i,j}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в ГР с уровнем концентрации j , выраженное в мг/л АА;

$\rho_{\text{этанол}}$ – значение концентрации этанола в ГР, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °С);

$A_{i,j,k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент в j -м растворе, полученная в результате k -го измерения;

$A_{\text{этанол},j,k}$ – величина отклика детектора на этанол в j -м растворе при k -ом измерении;

i – индекс, показывающий номер летучего компонента ($i = 1, 2, \dots$);

j – индекс, показывающий номер концентрационного уровня ($j = 1, 2, \dots$);

k – индекс, показывающий номер повторного измерения ГР ($k = 1, 2, 3$);

M – число измерений ГР с определенным уровнем концентрации ($M = 3$);

N – число разных уровней концентрации (от 3 до 6);

$N = 2$ в файле «ШАБЛОН 3 _уровня_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол.xlsx»;

$N = 3$ в файле «ШАБЛОН 5 _уровней_АрхивДанные_ВнешСт_Этанол.xlsx»;

$N = 6$ в файле в файле «ШАБЛОН 1_6 _уровней_НовМетодика_ВнешСт_Этанол.xlsx».

Значения относительного среднеквадратичного отклонения (ОСКО), среднеквадратичного отклонения (СКО), смещения (δ) в ММВС рассчитываются в шаблонах с использованием следующих формул:

$$C_{i,j,k}^{изм} = RRF_i^{этанол} \cdot \rho_{этанол} \cdot A_{i,j,k} / A_{этанол,j,k}, \quad (14); \quad \langle C \rangle_{i,j}^{изм} = \left(\sum_{k=1}^M C_{i,j,k}^{изм} \right) / M, \quad (15)$$

$$СКО_{i,j} = \sqrt{\sum_{k=1}^M \frac{(C_{i,j,k}^{изм} - \langle C \rangle_{i,j}^{изм})^2}{M-1}}, \quad (16); \quad ОСКО_{i,j}, \% = \frac{СКО_{i,j}}{\langle C \rangle_{i,j}^{изм}} \cdot 100\%, \quad (17)$$

$$\delta_{i,j}, \% = \frac{(\langle C \rangle_{i,j}^{изм} - C_{i,j}^{аммет})}{C_{i,j}^{аммет}} \cdot 100\%, \quad (18); \quad LOQ = k_Q \cdot \frac{СКО_{i,j_{min}}}{\sqrt{M}}, \quad (19)$$

где $\tilde{C}_{i,j,k}^{изм}$ – рассчитанное значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, полученное в результате k -ого хроматографического измерения, в мг/л;

$\langle \tilde{C} \rangle_{i,j}^{изм}$ – среднее значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, полученное в результате 3-х хроматографических измерений в условиях повторяемости, в мг/л;

$СКО_{i,j}$ – среднеквадратичное отклонение для i -го компонента в j -м растворе, в мг/л;

$ОСКО_{i,j}$ – относительное среднеквадратичное отклонение для i -го компонента в j -м растворе, в %;

$СКО_{i,j_{min}}$ – среднеквадратичное отклонение для i -го компонента в градуировочном растворе при минимальном уровне концентрации;

LOD – предел детектирования;

LOQ – предел количественного обнаружения, $k_Q = 10$.

В таблицах шаблона также приведены значения $ОСКО^{max}$ и δ^{max} – максимальное значение $ОСКО$ и наибольшее абсолютное значение δ среди всех j -х градуировочных растворов.

Расчет значений концентрации летучих компонентов и ОСКО для образцов алкогольной продукции при абсолютной градуировке и при использовании внутреннего стандарта этанола

Использованы формулы, аналогичные (3)-(6) и (8) в методе абсолютной градуировки (необходимо знание крепости образца алкогольной продукции), и формулы, аналогичные (14)-(17) в ММВС.